

THIN-FILM RESISTOR AND COMPOSITION MATERIAL THEREOF

Patent Number: JP11329803
Publication date: 1999-11-30
Inventor(s): MORI TORU
Applicant(s): NEC CORP
Requested Patent: JP11329803
Application Number: JP19980135586 19980518
Priority Number(s):
IPC Classification: H01C7/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resistor material whose sheet resistance is 10-200 Ω /square and the temperature coefficient (TCR) of resistivity is 100 ppm or less in the ceramic substrate used in a multiple-chip module(MCM), or the surface of a resin substrate or the resistor material utilized in the thin-film resistor element used in the inside.

SOLUTION: This is the material comprising ruthenium oxide and titanium oxide and the material having the single-phase rutile structure, wherein the ruthenium oxide and the titanium oxide are completely soluted. The thickness of a resistor is in the range of 0.05 to 1 μ m. Furthermore, the constitution ratio of the ruthenium oxide and the titanium oxide is made $0.028 \leq x \leq 0.486$ when the ruthenium oxide is $1-x$ and the titanium oxide is x .

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-329803

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 C 7/00

識別記号

F I

H 0 1 C 7/00

C

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-135586

(22)出願日 平成10年(1998)5月18日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 森 透

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

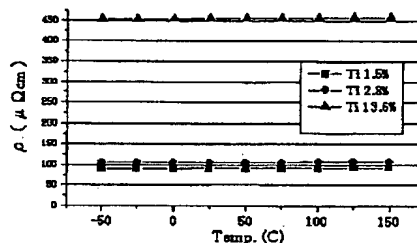
(54)【発明の名称】 薄膜抵抗体組成物および薄膜抵抗体

(57)【要約】

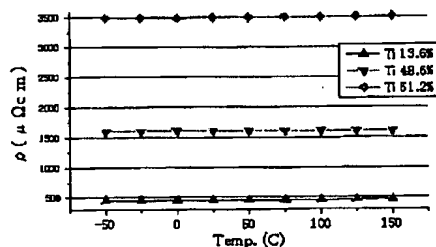
【課題】 マルチチップモジュール(MCM)に用いられるセラミック基板、あるいは樹脂基板の表面、あるいは内部に形成される薄膜抵抗素子に利用される抵抗材料において、シート抵抗が10～200Ω/□であり、且つ抵抗率の温度係数(TCR)が100ppm以下の優れた抵抗材料を提供する。

【解決手段】 酸化ルテニウムと酸化チタンからなる材料であって、酸化ルテニウムと酸化チタンが完全に固溶した単相のルチル構造を有する材料であり、抵抗体の厚さが0.05ないし1μmの範囲にあることを特徴とし、さらに酸化ルテニウムと酸化チタンの構成比率が、酸化ルテニウムを1-x、酸化チタンをxとしたときのxが、 $0.028 \leq x \leq 0.486$ であることを特徴とする。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜抵抗体材料組成物において、該組成物が酸化ルテニウムおよび酸化チタンからなり、該材料が酸化ルテニウムと酸化チタンが完全に固溶した単相のルチル構造を有することを特徴とする、薄膜抵抗体材料組成物。

【請求項2】 前記材料による薄膜抵抗体の厚さが、0.05ないし1 μ mの範囲にあることを特徴とする、請求項1記載の薄膜抵抗体材料組成物。

【請求項3】 前記酸化ルテニウムと酸化チタンの構成比率が、(酸化チタンの比率):(酸化ルテニウムの比率)= $x:1-x$ としたときの x が、 $0.028 \leq x \leq 0.486$ の範囲にあることを特徴とする、請求項1または2記載の薄膜抵抗体組成物。

【請求項4】 薄膜抵抗体材料組成物からなる薄膜抵抗体において、該抵抗体がアルミナ基板またはガラスセラミック基板上あるいは内部に形成された抵抗パターンであって、該組成物が請求項1、2または3記載の組成物であることを特徴とする薄膜抵抗体。

【請求項5】 薄膜抵抗体材料組成物からなる薄膜抵抗体において、該抵抗体が樹脂基板上あるいは内部に形成された抵抗パターンであって、該組成物が請求項1、2または3記載の組成物であることを特徴とする薄膜抵抗体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、MCM(マルチチップモジュール)に用いられるセラミック基板あるいは樹脂基板の表面あるいは内部に形成される薄膜抵抗素子に利用される抵抗材料に関し、特に、10~200 Ω 程度の低い面積抵抗値を得ることが可能であって、その室温付近での温度変化率が、100ppm以下の小さい抵抗材料に関する。

【0002】

【従来の技術】電子デバイスの小型高性能化に伴って電子部品の高密度実装技術が強く求められている。その要求に対するものとしてMCMが脚光を浴びている。MCMは大きく分類してアルミナ、ガラスセラミックなどのセラミックを用いた基板と、ガラスエポキシ等の樹脂を基板に用いたものがある。

【0003】近年の高密度実装化の動きとしてC(コンデンサ)、R(抵抗)、L(インダクタ)のような受動部品を基板に内蔵したものが研究開発されている。受動部品の特性は部品を構成する材料の特性によって決まるため、用いる材料の的確な選択は重要な課題の一つである。

【0004】これら受動部品の中の抵抗としては、数多くの材料が知られている。例えば、純金属、合金、酸化物、窒化物および炭素系材料が抵抗材料として挙げられる。純金属においては、比較的比抵抗が高く、且つアル

ミナ等と同時焼成できるような高融点のチタン(Ti)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)などがある。また薄膜抵抗材料として用いられてきた材料の例としては、ニッケルクロム合金(Ni-Cr)、窒化タンタル(TaN)が代表的なものである。

【0005】また、電極材料にAg-Pd、Ag等の貴金属系を用いる場合、抵抗材料には酸化ルテニウム、ルテニウム酸鉛等に低温焼成のための添加物を含有させたペーストを用い厚膜印刷によって抵抗パターンを形成し、焼成することによって回路を形成する技術が報告されている。

【0006】特開平2-177502号公報には、チタンを含む酸化ルテニウムの薄膜抵抗体が開示されているが、本発明の特定する酸化ルテニウムと酸化チタンが完全に固溶した単相のルチル構造をなすことに関しては記載されていない。また、特開平3-240566号公報には、サーマルヘッドの発熱抵抗体の分割方法に代わる低コストプロセスが開示されているが、本発明の特定する薄膜抵抗体に関しては記載がない。

【0007】さらに、特開平4-3901号公報には、酸化ルテニウムおよび酸化チタンからなる固溶した単相のルチル構造をなす薄膜抵抗体が開示されているが、本発明の特定する薄膜抵抗体の厚さが、0.05ないし1 μ mの範囲にあること、および酸化ルテニウムと酸化チタンの構成比率が、(酸化チタンの比率):(酸化ルテニウムの比率)= $x:1-x$ としたときの x が、 $0.028 \leq x \leq 0.486$ の範囲にあることに関しては記載されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】金属を抵抗材料に用いる場合には、室温付近での抵抗率の温度係数は正の値を示す。例えば、タングステンやモリブデンは、室温での比抵抗は約5 $\mu\Omega$ cm、温度係数(TCR)は0.3%/K程度である。薄膜抵抗材料に用いられるニッケルクロム合金の室温での比抵抗は、約100 $\mu\Omega$ cmと純金属よりも大きい、TCRは100ppm/K程度であり、純金属よりもはるかに小さい。

【0009】一方導電性酸化物である酸化ルテニウムの抵抗率の室温付近での値は、約40 $\mu\Omega$ cmであって抵抗体材料に用いられている純金属と合金の中間にあり、温度係数も500ppm程度であってやはり純金属と合金の中間にある。そして基板上に実装されたCPUの作動によって基板温度が上昇すると、その抵抗値の変動は、金属>導電性酸化物>合金の順に小さくなる。例えば、CPUの作動によって20℃から、80℃に上昇した場合に酸化ルテニウムを抵抗体材料に用いたときは、3%程度の電気抵抗の変動が見込まれるが、タングステン、モリブデンは約20%の変動が見込まれる。

【0010】このように導電性酸化物である酸化ルテニウムは、抵抗率の温度特性が良い材料と言えるが、特に

急激な温度変化がある環境においては、合金と同等あるいはさらに抵抗率の温度係数が一層小さい材料が望ましい。このような課題を解決する手段として、酸化ルテニウム等の導電性酸化物に、適当な元素を適量含んだガラスフリットを添加する抵抗材料を用いる技術が報告されている。この場合、抵抗材料の比抵抗が高くなるため、面積抵抗が $1\text{ k}\Omega$ 以上になる。

【0011】本発明は上記に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、上記のような問題のない、抵抗率の温度係数が酸化ルテニウムよりもさらに小さいが、抵抗率は酸化ルテニウム並みに低いがために $10\sim200\Omega$ 程度の低い面積抵抗が得られ、且つセラミック基板あるいは樹脂基板上にあるいは基板内に形成することが可能な薄膜抵抗体材料組成物、ならびに該材料からなる薄膜抵抗体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の課題・目的は、以下に示す本発明によって解決・達成される。すなわち、本発明は、薄膜抵抗体材料組成物において、該組成物が酸化ルテニウムおよび酸化チタンからなり、該材料が酸化ルテニウムと酸化チタンが完全に固溶した単相のルチル構造を有することを特徴とする、薄膜抵抗体材料組成物を開示するものである。

【0013】そして本発明の薄膜抵抗体材料組成物は、前記材料による薄膜抵抗体の厚さが $0.05\mu\text{m}$ ないし $1\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とし、もしくは前記酸化ルテニウムと酸化チタンの構成比率が、(酸化チタンの比率):(酸化ルテニウムの比率) $=x:1-x$ としたときの x が、 $0.028\leq x\leq 0.486$ の範囲にあることを特徴とするものである。

【0014】また本発明は、薄膜抵抗体材料組成物からなる薄膜抵抗体において、該抵抗体がアルミナ基板またはガラスセラミックス基板上あるいは内部に形成された抵抗パターンであって、該組成物が前記本発明の組成物であることを特徴とする薄膜抵抗体を開示するものである。

【0015】そして本発明の薄膜抵抗体は、該抵抗体が樹脂基板上あるいは内部に形成された抵抗パターンであって、該組成物が前記本発明の組成物であることを特徴とするものである。

【0016】本発明における抵抗体は、厚さが $0.05\sim1\mu\text{m}$ の薄膜であって、その薄膜抵抗体組成物が、酸化ルテニウムと酸化チタンの完全な固溶体でルチル構造の結晶構造を有することを特徴とする。さらに上記薄膜抵抗体組成物において、酸化ルテニウムと酸化チタンの構成比率が、(酸化チタンの比率):(酸化ルテニウムの比率) $=x:1-x$ としたときの x が、 $0.028\leq x\leq 0.486$ であることを特徴とする薄膜抵抗体組成物を用いて、セラミック基板上あるいは基板内、および樹脂基板上あるいは基板内に薄膜抵抗体が形成される。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施態様を具体的に説明する。第1の実施例により、効果的な TiO_2 の置換量を求めるためのモデル実験が示され、本実施例から、酸化チタンを一部固溶させた酸化ルテニウム薄膜の比抵抗は酸化チタンの置換量が増加するにしたがって高くなるが、抵抗率の温度係数(TCR)は小さくなることが明らかにされる。

【0018】本発明において形成される抵抗薄膜の比抵抗は、約 $100\mu\Omega\text{cm}\sim2\text{m}\Omega\text{cm}$ である。したがって、シート抵抗値が 10Ω になるためには $0.1\sim2\mu\text{m}$ の厚さが、またシート抵抗値が 200Ω になるためには $5\text{nm}\sim0.1\mu\text{m}$ の厚が必要となり、許容される薄膜の厚さは $5\text{nm}\sim2\mu\text{m}$ の範囲となる。しかしながら、薄膜の作成技術の制約から、厚さを $0.05\mu\text{m}$ (50nm)以下にすることは困難であり、また $1\mu\text{m}$ 以上にすることは成膜に著しく時間を要し工業的に不利で利用されにくいという欠点がある。したがって薄膜の厚さは、本発明に示されるような $0.05\sim1\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0019】また、 Ru/Ti 比は図1に示すX線回折から、ファイア基板上に作製された薄膜は 101 方向に配向していることがわかる。 RuO_2 の 101 面の回折ピークは 35.0° 、 TiO_2 の 101 面の回折ピークは 36.1° に現れるが、 Ti の比率が 48.6% までは TiO_2 のピークは見られないことから、 TiO_2 は RuO_2 に完全に固溶しているものと言うことができる。

【0020】 Ti 比が 51.2% では、 35° のピークの右肩が若干認められることから、もはや完全に固溶しているとは言えなくなる。抵抗の温度係数(TCR)も、 Ti 比が 48.6% までは単純に減少するが、 51.2% では増加に転じる。一方、 Ti 比が 1.6% の試料においては、TCRが $100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ を越える。したがって Ru/Ti 比は、本発明に示されるような範囲、すなわち(酸化チタンの比率):(酸化ルテニウムの比率) $=x:1-x$ としたときの x が、 $0.028\leq x\leq 0.486$ の範囲が好ましい。

【0021】第2および第3の実施例により、薄膜抵抗を内蔵したガラスセラミック基板、および樹脂基板のモデルが示される。ここでは基板が、サファイアではなくガラスセラミックや樹脂であること、および熱処理の温度が、ガラスセラミックの場合には $900\sim950^\circ\text{C}$ であるが、樹脂の場合には 150°C であることに起因して、第1の実施例における効果の得られることが確認される。得られた電気抵抗およびTCRの値からして、たとえ基板あるいは熱処理条件を変えても、多少の差はあるものの意図する効果は得られている。

【0022】

【実施例】以下、本発明の詳細を、図面に基づいて実施例により説明する。

【実施例1】R面に配向したサファイア基板の研磨面上にルテニウム金属、チタン金属をターゲットにしたDCスパッタでAr/O₂混合ガスを用いて、厚さが0.2 μ mになるように薄膜を形成した。ルテニウムとチタンの比率は成膜条件を変えることによって行った。このとき基板を150℃に加熱した状態でスパッタを行った。サファイア基板上に形成した薄膜について、Cu-K α 線によってX線回折を行って結晶構造を同定し、エネルギー分散型X線解析(EDX)による定量分析を行い、ルテニウムとチタンの比率を求めた。

【0023】それぞれの薄膜について四端子法によって面積抵抗および-50～150℃の範囲で面積抵抗RSを測定し、計算によって比抵抗 ρ S、および25℃における比抵抗の温度係数(TCR)を、下記の式(1)に従って求めた。

$$\rho S = R_S \times d \quad (1)$$

但し、 $\rho S = a(T_1 - T_0) + b$ で表されるとき、TCR = $a / \rho S(25^\circ\text{C})$ である。ここで、dは薄膜の厚さ、T₁、T₀は ρS が温度Tに対して直線的である範囲における任意の温度である。

【0024】スパッタで形成した薄膜のうち代表的な試料の、X線回折パターンを図1に、面積抵抗RSの温度依存性を図2に示す。また、ルテニウムとチタンの比率x、比抵抗 ρ (25℃)、抵抗率の温度係数(TCR)をそれぞれまとめて表1に示す。

【0025】

【表1】

Ru (%)	Ti (%)	ρ (25℃)	TCR
98.5	1.5	91 $\mu\Omega\text{cm}$	115ppm/℃
97.2	2.8	106 $\mu\Omega\text{cm}$	92ppm/℃
92.9	7.1	280 $\mu\Omega\text{cm}$	76ppm/℃
86.3	13.8	455 $\mu\Omega\text{cm}$	44ppm/℃
78.6	21.4	680 $\mu\Omega\text{cm}$	35ppm/℃
67.7	32.3	985 $\mu\Omega\text{cm}$	26ppm/℃
61.4	48.6	1.6m Ωcm	18ppm/℃
48.8	51.2	3.5m Ωcm	37ppm/℃

【実施例2】石英ガラス-コーディエライト系-ホウケイ酸系ガラスからなる組成のガラスセラミックス粉末に、有機バインダと有機溶媒を加えて混練し、スラリーを作製して、ドクターブレード法で厚さ50～100 μ mのグリーンシートを作製し、所定の寸法にカットした。数枚積層し仮圧着したシートの表面に、ルテニウム金属とチタン金属をターゲットにしスパッタ法により、サファイア基板で厚さ0.5 μ mになるような条件と全く同じ条件で薄膜抵抗体を形成した。

【0026】このとき抵抗体の長さが1cm、幅が1mmになるように、あらかじめ基板上にマスクをすることによって薄膜抵抗体を形成した。次に、グリーンシートに薄膜抵抗体の表面に抵抗測定用の電極を埋め込むための穴を1mmピッチで空けたシートを2～3枚積層し、熱圧着したものを400～500℃で脱バインダ処理した後、所定の温度パターンに従って900～950℃で焼成を行った。

【0027】焼成後、抵抗測定用の穴を銀ペーストで埋めて乾燥させることによって電極を形成した。このようにして形成した薄膜抵抗体内蔵基板のテスト試料1の断面を図3に示す。2端子法で電気抵抗を測定した後、-50～150℃の範囲で電気抵抗の温度依存性を測定することによってTCRを求めた。電気抵抗の温度依存性の測定結果を図4に示す。次に、研磨断面でEDX分析を行い、ルテニウムとチタンの比率を定量した。その結果、25℃での電気抵抗は16.2 Ω 、TCR=65ppm、Ru/Ti=82/18であった。

【0028】【実施例3】樹脂基板のベースとなるプリプレグの表面に、ルテニウム金属とチタン金属をターゲットにしてスパッタ法で薄膜抵抗体を形成した。スパッタ条件は、実施例1および2と全く同じとしたが、基板加熱は行わなかった。また、実施例2と同じ形状の薄膜抵抗パターンを同じ方法で形成した。次に、抵抗測定用の電極を形成するための穴を1mmピッチで空けたプリプレグを、薄膜抵抗体を形成したベースに位置を合わせて積層した後、150℃に加熱して圧着し薄膜抵抗体内蔵のテスト試料2を作製した。

【0029】抵抗測定用の穴に銀ペーストを埋め込んで乾燥させることによって電極を形成した。このようにして作製したテスト試料2の断面図を図5に示す。テスト試料2を用いて実施例2と同様の評価を行い、電気抵抗の温度依存性の結果を図6に示す。その結果、室温での電気抵抗は195.2 Ω 、TCR=24ppm、Ru/Ti=68/32であった。

【0030】

【発明の効果】本発明により、マルチチップモジュール(MCM)に用いられるセラミック基板あるいは樹脂基板の表面、あるいは内部に形成される薄膜抵抗素子に利用される抵抗材料の、シート抵抗が10～200 Ω /□程度の低い面積抵抗値を得ることが可能な、またその抵抗率の室温近辺での温度変化率(温度係数:TCR)が、酸化ルテニウムよりもさらに小さい(100ppm以下)優れた抵抗材料組成物、ならびに該材料からなる優れた薄膜抵抗体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】サファイア基板上にRu/Ti比を変えて成膜した薄膜抵抗体のX線回折パターンを示すグラフ図。

【図2】サファイア基板上に成膜した薄膜抵抗体の比抵抗の温度依存性を示すグラフ図(但し、(a)はTi比が1.5～13.5%の、また(b)はTi比が13.5～51.2%の場合を示す)。

【図3】薄膜抵抗体を内蔵したガラスセラミックス基板のテスト試料を示す模式断面図。

【図4】ガラスセラミックステスト試料に内蔵した薄膜抵抗体の電気抵抗の温度依存性を示すグラフ図。

【図5】薄膜抵抗体を内蔵した樹脂基板のテスト試料を示す模式断面図。

【図6】樹脂テスト試料に内蔵した薄膜抵抗体の電気抵抗の温度依存性を示すグラフ図。

【符号の説明】

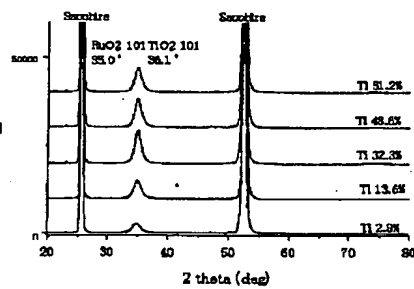
1 ガラスセラミックス

2 薄膜抵抗体

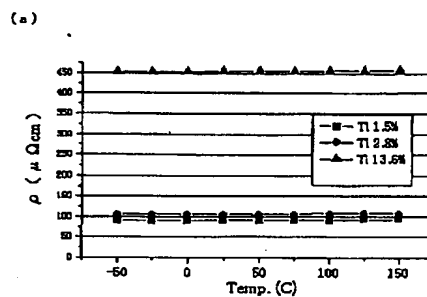
3 銀ペーストを満した薄膜抵抗体とのコンタクトホール

4 樹脂プリプレグ

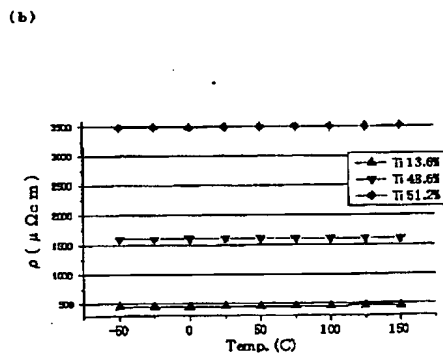
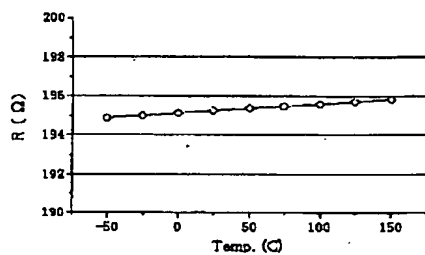
【図1】



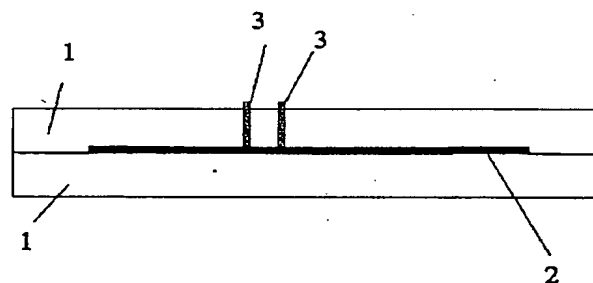
【図2】



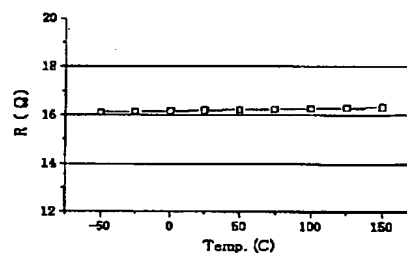
【図6】



【図3】



【図4】



【図5】

